

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256041

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C08F290/06

C08G 59/17

C08G 59/30

C08K 5/49

C08L 63/10

H05K 1/03

(21)Application number : 2001-052786

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.2001

(72)Inventor : NISHIGUCHI SHOJI

UEI HIROSHI

KAKU SHIGE

OTANI KAZUO

## (54) CURABLE RESIN COMPOSITION FOR FRP

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin composition for FRP, suitably applicable to a laminated board for an electric circuit, uses in civil engineering and construction fields, etc., without using a harmful halogen compound and further suppressing a content of a phosphorus-based compound.

SOLUTION: The curable resin composition for FRP contains a 100 pts.wt. resin component consisting of (A) a phosphorus-containing epoxy resin or (B) an epoxy resin characterized by adding a (meth)acrylic acid to its 5-95% of epoxy groups and also having phosphorus, (C) a 0-300 pts.wt. polymerizable unsaturated compound and (D) a 5-15 pts.wt. radical polymerization initiator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256041

(P2002-256041A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	4 J 0 2 7
	59/30	59/30	4 J 0 3 6
C 0 8 K 5/49		C 0 8 K 5/49	
C 0 8 L 63/10		C 0 8 L 63/10	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-52786(P2001-52786)

(22)出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 西口 将司

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(72)発明者 上井 浩志

群馬県伊勢崎市長沼町602-18

(72)発明者 郭 ▲樹▼

群馬県伊勢崎市堀口町110番505号室

(72)発明者 大谷 和男

埼玉県熊谷市久保島673-8

(74)代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 F R P用硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 有害なハロゲン化物を用いず、さらにリン系化合物の量を抑制した、電子回路用積層板、土木、建築分野などに好適に使用されるF R P用硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B)エポキシ樹脂中のエポキシ基の5~95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂100重量部、(C)重合性不飽和化合物0~300重量部、および(D)ラジカル重合開始剤0.5~15重量部を含んでなるF R P用硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂100重量部、(C) 重合性不飽和化合物0～300重量部、および(D) ラジカル重合開始剤0.5～15重量部を含んでなるFRP用硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5～95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂100重量部、(C) 重合性不飽和化合物0～300重量部、(D) ラジカル重合開始剤0.5～15重量部、および(E) エポキシ硬化

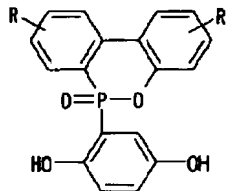
10

【請求項3】 (A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5～95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂が、リン含有多官能エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応して得た樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載のFRP用硬化性樹脂組成物。

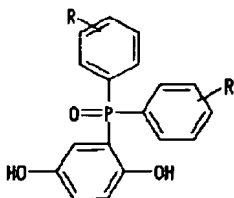
【請求項4】 リン含有多官能エポキシ樹脂が、一般式(1)および/または一般式(2)で示されるリン化合物とエポキシ樹脂とを反応して得たことを特徴とする請求項3に記載のFRP用硬化性樹脂組成物。

## 【化1】

## 一般式(1)



## 一般式(2)



(式中、Rは水素、脂肪族基または芳香族基を表わす)

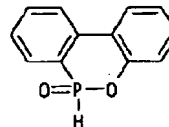
【請求項5】 (A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5～95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂が、一般式(3)および/または一般式(4)で示されるリン原子に直接結合した活性な水素を有する化合物とエポキシ(メタ)アクリレート樹脂またはエポキシ樹脂中のエポキシ基の5～95%に(メタ)アクリル酸を付加した樹脂の不飽和基の

50

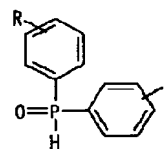
一部との反応物であることを特徴とする請求項1または2に記載のFRP用硬化性樹脂組成物。

## 【化2】

## 一般式(3)



## 一般式(4)



(式中、Rは水素、脂肪族基または芳香族基を表わす)

【請求項6】 (C) 重合性不飽和化合物が、一般式(3)および/または一般式(4)で示されるリン原子に直接結合した活性な水素を有する化合物と重合性不飽和化合物の不飽和基の一部との反応物であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のFRP用硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物にさらに(F) リン系化合物を配合することを特徴とするFRP用硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子回路用積層板、土木、建築分野などに好適に使用されるFRP用硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等は優れた性能から電子機器、耐食、土木、建築など種々の分野で用いられているが、これらの分野においても安全性の面から火災の防止・遅延といった難燃性が強く要求されている。電子機器分野においては、従来エポキシ樹脂やビニルエステル樹脂が使用されているが、難燃性を確保するために臭素化エポキシ樹脂やその(メタ)アクリル酸付加物等のハロゲン含有化合物が使用されることが一般的である。これらのハロゲン含有化合物は高い難燃性を有するが、熱分解すると腐食性のハロゲン、ハロゲン化水素を放出するばかりでなく、毒性の高いダイオキシンが発生してしまうことが大きな問題となってきた。そのため、電子機器分野においても、近年ではリサイクル法、ダイオキシン法等の法的な規制が加わりつつあり、プリント

3

配線板のハロゲンフリー化のため難燃剤にリン系化合物を用い添加する検討がなされている。しかし、このようなリン系化合物のみをただ単に添加した様な場合では硬化物中に含まれるリン系化合物の量が多く、廃棄された際にリン系化合物が環境中へ流出し富栄養化などの新たな環境問題を引き起こす恐れがあり、地球規模での環境問題からくる環境調和という観点での問題点は解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の10 目的は、有害なハロゲン化合物を用いず、さらにリン系化合物の量を抑制した、電子回路用積層板、土木、建築分野などに好適に使用されるFRP用硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、

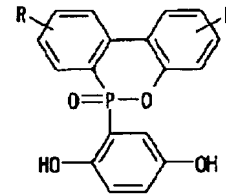
(A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂100重量部、(C) 重合性不飽和化合物0~300重量部、および(D) ラジカル重合開始剤0.5~15重量部を含んでなるFRP用硬化性樹脂組成物である。請求項2の発明は、(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5~95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂100重量部、(C) 重合性不飽和化合物0~300重量部、(D) ラジカル重合開始剤0.5~15重量部、および(E) エポキシ硬化剤:0.5~100重量部を含んでなるFRP用硬化性樹脂組成物である。請求項3の発明は、(A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5~95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂が、リン含有多官能エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応して得た樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載のFRP用硬化性樹脂組成物である。請求項4の発明は、リン含有多官能エポキシ樹脂が、一般式(1)および/または一般式(2)で示されるリン化合物とエポキシ樹脂とを反応して得たことを特徴とする請求項3に記載のFRP用硬化性樹脂組成物である。

【0005】

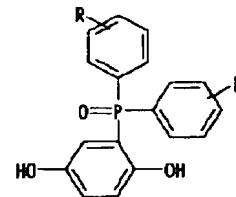
【化3】

40

4  
一般式(1)



一般式(2)

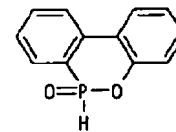


【0006】(式中、Rは水素、脂肪族基または芳香族基を表わす)請求項5の発明は、(A) リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B) エポキシ樹脂中のエポキシ基の5~95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂が、一般式(3)および/または一般式(4)で示されるリン原子に直接結合した活性な水素を有する化合物とエポキシ(メタ)アクリレート樹脂またはエポキシ樹脂中のエポキシ基の5~95%に(メタ)アクリル酸を付加した樹脂の不飽和基の一部との反応物であることを特徴とする請求項1または2に記載のFRP用硬化性樹脂組成物である。

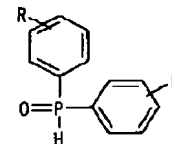
【0007】

【化4】

一般式(3)



一般式(4)



【0008】(式中、Rは水素、脂肪族基または芳香族基を表わす)

50 請求項6の発明は、(C) 重合性不飽和化合物が、一般

式(3)および/または一般式(4)で示されるリン原子に直接結合した活性な水素を有する化合物と重合性不飽和化合物の不飽和基の一部との反応物であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のFRP用硬化性樹脂組成物である。請求項7の発明は、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物にさらに(F)リン系化合物を配合することを特徴とするFRP用硬化性樹脂組成物である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における(A)リン含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B)エポキシ樹脂中のエポキシ基の5〜95%に(メタ)アクリル酸を付加し、且つリンを含有することを特徴とする樹脂は、リン含有多官能エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応させて得る方法(合成法-1)とエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とを反応後にアクリル基やメタクリル基のC=C結合に、リン原子に直接結合した活性な水素を含むリン含有化合物を付加させる方法(合成法-2)により合成することができる。

【0010】合成法-1で使用するリン含有多官能エポキシ樹脂としては、一般式(1)および/または一般式(2)で示されるリン化合物とエポキシ樹脂との反応物が挙げられる。反応方法は、公知のエポキシ基とフェノール性水酸基の反応に準じて行なう。そして不飽和一塩基酸を公知の方法で付加反応させ、合成例-1による(A)成分または(B)成分を得る。

【0011】合成法-2では、エポキシ樹脂に不飽和一塩基酸を付加したものと一般式(3)または一般式(4)に示すような分子内に少なくとも1個のリン原子に直接結合した活性な水素を有するリン含有化合物を混合して加熱、攪拌して反応させる。触媒は使用しても使用しなくてもよい。また、反応時に溶剤は使用してもしなくてもよい。溶剤を使用する場合は、例えばN,N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、アセトニトリル、1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ジメトキシプロパン、テトラメチレンスルホン、ヘキサメチルホスホアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、エチルカルビトールアセテート、トルエンおよびこれらの混合物等が挙げられ、これらの中から原料種や反応条件に応じて溶剤種を選択すればよい。反応温度は50〜180℃、好ましくは100〜130℃であり、反応時間は0.5〜15時間である。温度が低すぎると反応の進行が遅く時間を浪費し、温度が高すぎると(メタ)アクリル基の重合反応が進行してゲル物が生成してしまう。なお一般式(1)〜(4)において、Rは水素、脂肪族基、例えばメチル基または芳香族基を表わす。

【0012】(A)成分または(B)成分の合成に使用

するエポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール重付加型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、複素環型などのエポキシ樹脂、多官能フェノールにエピクロロヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂、多官能ヒドロキシナフタレンにエピクロロヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂あるいはそれらの組み合わせからなるエポキシ樹脂が挙げられる。合成法-1での一般式(1)および/または一般式(2)で示されるリン化合物とエポキシ樹脂との反応において、リン化合物の導入は、リン含有率が1〜10重量%となるようにすることが好ましい。

【0013】(A)成分または(B)成分の合成に使用するエポキシ樹脂と反応させる不飽和一塩基酸としては、アクリル酸またはメタクリル酸が挙げられる。その他、クロトン酸、桂皮酸、ソルビタン酸、アクリル酸ダイマー等が挙げられる。

【0014】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応において、(A)成分を得るためにはエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、0.95モル〜1.2モルの不飽和一塩基酸を反応させるが、(B)成分を得るためにはエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.05〜0.95モル、好ましくは0.2〜0.8モルの不飽和一塩基酸を反応させる。

【0015】合成法-2において、一般式(3)または一般式(4)に示すような分子内に少なくとも1個のリン原子に直接結合した活性な水素を有するリン含有化合物の反応量は、アクリル基および/またはメタクリル基1当量に対して、リン含有化合物中のP-H基が0.1〜0.7当量の範囲で、目的とする難燃性に応じて組成物中のリン含有率が0.5〜10重量%になるように決定すればよい。リン含有率が0.1重量%未満であると難燃効果がなく、逆に10重量%を越えると樹脂の硬化性が悪くなり諸物性が低下してしまう。

【0016】(C)重合性不飽和化合物としては、分子内に重合性不飽和基を1つ以上持った化合物であれば特に制限はない。1つのエチレン性不飽和基を有するものとしては例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等や、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等やその誘導体が挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステルを使用する場合、その具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸-i-プロピル、(メタ)アクリル

10

20

30

40

50

酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-sec-ブチル、(メタ)アクリル酸-ter-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンチル、(メタ)アクリル酸ネオベンチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸プロパギル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸アントラセニル、(メタ)アクリル酸アントラニニル、(メタ)アクリル酸ビベロニル、(メタ)アクリル酸サリチル、(メタ)アクリル酸フリル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ)アクリル酸ピラニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェネチル、(メタ)アクリル酸クレジル、(メタ)アクリル酸-1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロ-i-プロピル、(メタ)アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ)アクリル酸クミル、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジ-i-プロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラセニルアミドなどの(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロイルニトリル、ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどのモノマレイミド化合物、N-(メタ)アクリロイルフタルイミドなどが挙げられる。

【0017】また、2つ以上の重合性不飽和基を有するものとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、

1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリストロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリストールヘキサアクリレート、ビスフェノールAジエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジプロポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類など多官能のモノマー類や更に不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂などの公知のラジカル重合性樹脂も挙げることができる。

【0018】また、合成法-2と同様に重合性不飽和化合物のC=C結合に、リン原子に直接結合した活性な水素を含むリン含有化合物を付加させたものを使用してもよい。リン含有化合物の反応量も同様に重合性不飽和化合物のC=C結合1当量に対して、リン含有化合物中のP-H基が0.1~0.7当量の範囲で、目的とする難燃性に応じて組成物中のリン含有率が0.5~10重量%になるように決定すればよい。

【0019】(C)成分の添加量は、(A)または(B)成分100重量部に対して0~300重量部、好ましくは0~100重量部である。重合性不飽和化合物の添加量がこれよりも多すぎる場合は、経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。

【0020】本発明に使用される(D)ラジカル重合開始剤としては、公知の有機過酸化物触媒やアゾ化合物を挙げることができる。有機過酸化物触媒は、ケトンパーオキシaid、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシaid、ジアリルパーオキシaid、ジアシルパーオキシaid、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネートに分類されるものであり、具体例としては、例えばベンゾイルパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、ジイソプロピルパーオキシaid、ジ-tert-ブチルパーオキシaid、tert-ブチルパーオキシaid、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 3-イソプロピルヒドロパーオキシaid、tert-ブチルヒドロパーオキシaid、ジクミルパーオキシaid、ジクミルヒドロパーオキシaid、アセチルパーオキシaid、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシaid、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid、ラウリルパーオキシaid等が挙げられる。また、アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリ

ル、アゾビスカルボンアミドなどが使用できる。

【0021】また、常温硬化系として、公知であるケトンパーオキサイドと還元剤の組み合わせ、ハイドロパーオキサイドと還元剤の組み合わせ、ジアシルパーオキサイドと還元剤の組み合わせが挙げられ、還元剤としての具体例としては、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等のコバルト塩、五酸化バナジウム等のバナジウム化合物、ジメチルアニリン等のアミン類等が挙げられる。

【0022】また、本発明に使用される(D)成分として、紫外線、可視線、近赤外線に感光性を有する公知の光重合開始剤も使用できる。紫外線に感光性を有するものとしては、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、キサントン類、チオキサントン類、ケタール類、ホスフィンオキサイド類などが挙げられ、可視光領域に感光性を有する可視光重合開始剤としては、例えば山岡ら、「表面」、27(7)、548(1989)、佐藤ら、「第3回 ポリマー材料フォーラム要旨集」、1BP18(1994)に記載のカンファーキノン、ベンジル、トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、メチルチオキサントン、ビスベンタジエニルチタニウムジ(ペンタフルオロフェニル)等の単独での可視光重合開始剤の他、有機過酸化触媒/色素系、ジフェニルヨードニウム塩/色素、ビイミダゾール/ケト化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物/水素供与性化合物、メルカプトベンゾチアゾール/チオピリリウム塩、金属アレーン/シアニン色素の他、特公昭45-37377号公報に記載のヘキサアリールビイミダゾール/ラジカル発生剤等の公知の複合開始剤系を挙げることができる。また、紫外線から可視光領域まで感光性を有するアシルホスフィンオキサイド系化合物も有効である。近赤外線領域に感光性を有する化合物としては、有機ホウ素化合物と色素の組み合わせなどがあり、詳細な記述は特開2000-297127号公報等にある。

【0023】(D)成分の添加量は、(A)または(B)成分100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。添加量がこれより少なすぎる場合は、十分に硬化ができず、また添加量がこの比率よりも多すぎる場合は、経済的に不利な上、硬化物の物性低下などが起こる。

【0024】本発明に使用される(E)エポキシ硬化剤は、公知のものがその目的に応じて使用される。具体的には、アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、イミダゾール類、ジシアジアミド、有機酸ヒドラジド、ルイス酸、プレnstetted酸等を挙げることができる。

【0025】また、本発明で使用される光カチオン重合開始剤は公知のものが使用できる。具体的には、ジアゾ

ニウム化合物、スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物金属錯体化合物など様々な化合物が知られており、

「機能材料」1985年10月号5項、「UV・EB硬化技術の応用と市場」シーエムシー社1989年発行78頁などに詳細な記述がある。具体例としては、トリフェニルスルホニウム6フッ化アンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス(ビス(p-2-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホニオ)フェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート等(商品名としては旭電化工業(株)製アデカオプトマーSP-170、日本曹達(株)製CI-2855等)が挙げられる。

【0026】(E)成分の使用量は、(B)成分中のエポキシ基の量に応じて決定される。また、光カチオン重合開始剤の場合は、(A)または(B)成分100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.5~4重量部である。

【0027】本発明では難燃性を補助する目的で添加型の(F)リン系化合物を使用できる。具体的には公知のものが使用でき、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、リン酸メラミン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどが挙げられる。

(F)リン系化合物を使用する場合の使用量は、少ない量が望ましく樹脂組成物100重量部に対して5重量部以下が望ましい。

【0028】本発明では、上記樹脂組成物に公知の繊維強化材を組合わせ、公知の充填材、顔料等を添加して積層板等のFRP等の成形を公知の成形法で行なう。公知の繊維強化材の例としては、有機質または無機質の繊維であり、例えばガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ビニロン繊維等があり、公知の充填材、顔料の例としては、ガラスフレーク、ガラス粉、ガラスビーズ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化チタン等がある。また、公知の成形法の例としては、ハンドレイアップ成形、プレス成形、引き抜き成形、フィラメントワインディング成形等の成形法が挙げられる。

【0029】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して、本発明を具体的に説明する。なお部および%とあるのは、特に断らない限り、全て重量基準である。

【0030】合成例1

温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ

10

20

30

40

50

□フラスコに、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（ダウケミカル(株)製、商品名：DEN438、エポキシ当量：186）：186g（1.0当量）、一般式（1）で表わされるリン化合物（式中R=H）：81g（0.5当量）をそれぞれ仕込み、攪拌溶解し液温を100℃としたところでトリエチルアミン：0.75gを投入し、液温を120℃で1時間保持し反応を行ないリン含有エポキシ樹脂-1（エポキシ当量534、リン含有率約2.9%）を得た。反応の終点は、GPCにより確認した。次に、温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ□フラスコに、リン含有エポキシ樹脂-1：534gおよびメタクリル酸86g（1モル）、スチレン229gをそれぞれ仕込み、攪拌溶解し液温を100℃としたところでトリスジメチルアミノメチルフェノール：1.5gを投入し、液温を120℃で3時間保持し反応を行ない、酸価が7となったところで終了しリン含有エポキシメタクリレート樹脂A-1（リン含有率：1.8%）を得た。

#### 【0031】合成例2

温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ□フラスコに、合成例1で得たリン含有エポキシ樹脂-1：534gおよびメタクリル酸43g（0.5モル）、スチレン144gをそれぞれ仕込み、攪拌溶解し液温を100℃としたところでナフテン酸クロム（金属含有量：3%）：1.4gを投入し、液温を120℃で2時間保持し反応を行ない、酸価が0となったところで終了しエポキシ基を有するリン含有エポキシメタクリレート樹脂B-1（リン含有率：2.1%）を得た。

#### 【0032】合成例3

温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ□フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シュルエポキシ(株)製、商品名：エビコート828、エポキシ当量：188）：188gおよびメタクリル酸86g（1モル）をそれぞれ仕込み、攪拌溶解し液温を100℃としたところでトリスジメチルアミノメチルフェノール：0.8gを投入し、液温を120℃で3時間保持し反応を行ない、酸価が9となったところで終了し、エポキシメタクリレート樹脂-1を得た。次に、一般式（3）で表されるリン化合物（三光化学(株)製、商品名HCA、式中、R=H）：86.4g（0.4モル）を投入し、120℃で3時間反応を続け、最後にスチレン：133gを投入し、リン含有エポキシメタクリレート樹脂A-2（リン含有率：2.5%）を得た。反応の終点は、GPCにより確認した。

#### 【0033】合成例4

温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ□フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シュルエポキシ(株)製、商品名：エビコート828、エポキシ当量：188）：188gおよびメタクリル酸43g（0.5モル）をそれぞれ仕込み、攪拌溶解し液温

を100℃としたところでナフテン酸クロム（金属含有量：3%）：0.7gを投入し、液温を120℃で3時間保持し反応を行ない、酸価が0となったところで終了し、エポキシ基を有するエポキシメタクリレート樹脂-1を得た。次に、一般式（3）で表されるリン化合物（三光化学(株)製、商品名HCA、式中、R=H）：43.2g（0.2モル）を投入し、120℃で3時間反応を続け、最後にスチレン：69gを投入し、エポキシ基を有するリン含有エポキシメタクリレート樹脂B-2（リン含有率：1.8%）を得た。反応の終点は、GPCにより確認した。

#### 【0034】合成例5

温度調節器、攪拌装置、還流冷却器を付した1Lの四つ□フラスコに、トリメチロールプロパントリメタクリレート296g（1.0モル）に、一般式（3）で表されるリン化合物（三光化学(株)製、商品名HCA、式中、R=H）：108g（0.5モル）を投入し、130℃で3時間反応を続けリン含有重合性不飽和化合物C-1（リン含有率：3.8%）を得た。反応の終点は、GPCにより確認した。

#### 【0035】実施例1および2

リン含有エポキシメタクリレート樹脂A-1およびA-2の夫々にパーメックN（日本油脂社製、過酸化触媒）1.0部およびナフテン酸コバルト0.5部を添加したものを、ガラスクロス（WEAXS13、日東紡績(株)製、0.18mm厚）8プライに含浸し室温硬化させた後120℃2時間後硬化させて硬化物を得た。次に、硬化物からUL-94規格に準じて試験体を作製し難燃性試験を行なった結果、V-0という良好な結果が得られた。結果を表1に記す。

#### 【0036】実施例3および4

エポキシ基を有するリン含有エポキシメタクリレート樹脂B-1およびB-2の夫々にパーブチルO（日本油脂社製、過酸化触媒）1.0部およびエポキシ硬化剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5部を添加したものを、ガラスクロス（WEAXS13、日東紡績(株)製、0.18mm厚）8プライに含浸し80℃で2時間硬化させた後150℃2時間後硬化させて硬化物を得た。次に、硬化物からUL-94規格に準じて試験体を作製し難燃性試験を行なった結果、V-0という良好な結果が得られた。結果を表1に記す。

#### 【0037】実施例5

合成例3で合成したエポキシメタクリレート樹脂-1：100部に合成例5で合成したリン含有重合性不飽和化合物C-1：90部を混合したもの（リン含有率：1.8%）：100部に、パーメックN（日本油脂社製、過酸化触媒）1.0部およびナフテン酸コバルト0.5部を添加したものを、ガラスクロス（WEAXS13、日東紡績(株)製、0.18mm厚）8プライに含浸し室温硬化させた後120℃2時間後硬化させて硬化物を得た。次に、硬



化物からUL-94規格に準じて試験体を作製し難燃性試験を行なった結果、V-0という良好な結果が得られた。結果を表1に記す。

#### 【0038】実施例6

合成例4で合成したエポキシ基を有するエポキシメタクリレート樹脂-1：100部に合成例5で合成したリン含有重合性不飽和化合物C-1：70部、リン酸エステル（日本化学工業社製、商品名ダイホスマーPC-6HA）：4部を混合したもの（リン含有率：1.86%）：100部に、パーブチルO（日本油脂社製、過酸化

#### 【0039】比較例1

合成例3で合成したエポキシメタクリレート樹脂-1：100部にスチレン：30部、を混合したもの：100部に、パーメックN（日本油脂社製、過酸化

＊1.0部およびナフテン酸コバルト0.5部を添加したものを、ガラスクロス（WEAXS13、日東紡績（株）製、0.18mm厚）8プライに含浸し室温硬化させた後120℃2時間後硬化させて硬化物を得た。次に、硬化物からUL-94規格に準じて試験体を作製し難燃性試験を行なった結果、HBで難燃性は確認されなかった。結果を表1に記す。

#### 【0040】比較例2

合成例3で合成したエポキシメタクリレート樹脂-1：100部にスチレン30部、リン酸エステル（日本化学工業社製、商品名ダイホスマーPC-6HA）：12部を混合したもの（リン含有率：1.23%）：100部に、パーメックN（日本油脂社製、過酸化

#### 【0041】

#### 【表1】

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
難燃性 UL-94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-1

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、有害なハロゲン化物を用いず、さらにリン系化合物の量を抑制した、電子回路※

※用用積層板、土木、建築分野などに好適に使用されるFRP用硬化性樹脂組成物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H05K 1/03

識別記号

610

F I

H05K 1/03

テーマコード（参考）

610J

610L

610R

Fターム(参考) 4J002 CC043 CD111 CF212 CH022  
CK022 CL003 CN013 EA046  
ED088 EE038 EE058 EF046  
EH076 EK017 EK037 EK057  
EK067 EK087 EN009 EP016  
EQ029 ER009 ET006 ET009  
EU026 EU046 EU119 EV308  
EW040 EW148 FD142 FD143  
FD147 FD148 FD149 GF00  
GL00 GQ05  
4J027 AB02 AC06 AE02 AE03 AE04  
AE05 AE07 AG33 BA05 BA06  
BA07 BA13 BA14 BA15 BA20  
BA24 BA25 CB03 CB10 CC03  
CC04 CC05 CD02  
4J036 CA21 CC02 DA01 DB15 DB28  
DB29 DC02 DC27 DC31 DC35  
DC40 DD01 DD02 DD07 EA01  
EA02 EA03 EA04 EA09 EA10  
FA12 FB07 GA19 HA01 HA02  
JA08 JA11 JA13 JA14